



TITLE:

# 木材のDimensional Stabilityに関する研究: 第3報 有機酸を触媒とするホルムアルデヒド処理

AUTHOR(S):

荒木, 幹夫; 後藤, 良造; 後藤, 輝夫; 梶田, 茂

---

CITATION:

荒木, 幹夫 ...[et al]. 木材のDimensional Stabilityに関する研究: 第3報 有機酸を触媒とするホルムアルデヒド処理. 木材研究: 京都大学木材研究所報告 1958, 20: 16-21

ISSUE DATE:

1958-09

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/52850>

RIGHT:

# 木材の Dimensional Stability に関する研究

## 第3報 有機酸を触媒とするホルムアルデヒド処理

木材化学第3研究室 荒木 幹 夫 後藤 良 造

木材物理第1研究室 後藤 輝 夫 梶 田 茂

(昭和33年5月31日受理)

Mikio ARAKI, Teruo GOTŌ, Ryoziō GOTŌ and Sigeru KADITA : Studies on the Dimensional Stabilization of Woods. III. Treatment with Formaldehyde under Organic Acid Catalysts

第2報で塩酸、塩化水素、およびホウ酸などの無機酸を触媒としてホルムアルデヒド反応処理を行つた木材の D.S. ならびに吸湿性についてのべた。本報では有機酸であるギ酸、シュウ酸、トルエンスルホン酸を触媒としてホルムアルデヒド反応処理を行つた木材の D.S.\*について実験を行つた。

### 1. 実 験

実験に用いた試料は第2報でのべたと同じものを用いた。

1%ギ酸溶液、2%シュウ酸溶液、1% p-トルエンスルホン酸溶液中にそれぞれ気乾状態の試料(含水率14.5~15.0%)を5~10°Cで14日間浸漬して触媒を吸収させた後、十分に風乾し、さらに15°C, 65% R.H. に保持したデジケータ中に約40日間入れコンディショニングした。この試料を用いて、さきにのべた塩化水素を触媒とする処理と同一条件でホルムアルデヒド反応処理を行つた。

処理試料の D.S. の測定はすべて第2報でのべた方法によつた。

### 2. 実験結果と考察

2.1 A.E. (Antiswelling efficiency) について 吸湿、吸水両現象で得た膨潤性の改良、すなわち A.E. は表1, 表3, および図1で示した。得られた A.E. の値はヒノキ、マカンバいずれも、ギ酸の場合は30~40%, シュウ酸で60~70%, p-トルエンスルホン酸では80~85%であつた。

ギ酸を触媒とする処理では A.E. は無触媒でホルムアルデヒド処理した処理材のそれとほとんど同一であり、また反応処理による膨潤現象(ヒノキで0.75%, マカンバで0.39%)がみとめられた。

シュウ酸の場合も、前述したように相当高い膨潤性の改良が得られ、材の変色も少い。

それに対して p-トルエンスルホン酸を触媒として用いた場合の80~85%の A.E. の値は前

---

(\* 以下 Dimensional Stability を D.S. と記す)

述塩化水素を触媒として用いた場合より大である。これはさきに述べた触媒による前処理として p-トルエンスルホン酸溶液に14日間浸漬中、木材中の吸湿物質であるヘミセルロースなどが若干溶脱されたためであると考えられる。換言すればホルムアルデヒド処理による効果に、木材抽出物の減少による吸湿性の改良が加わったためであろうと考えられる<sup>1)</sup>。

しかし、p-トルエンスルホン酸を用いてホルムアルデヒド反応処理を行つた材の変色は前記塩化水素の場合より著しく、従つて強度性質の低下は免れないと思われる。

**2.2 A.S.E. (Antishrink efficiency) について** 得られた結果を表2、表4および図1で示した。それらより明らかなように、飽湿状態から減圧乾燥した場合の A.S.E. について、ギ酸触媒の場合ヒノキで5~8%，マカンバで0~4%，シュウ酸触媒の場合ヒノキで約65%，マカンバで約65%，p-トルエンスルホン酸の場合ヒノキ、マカンバいずれも約80%のそれぞれの値が得られた。

これらよりシュウ酸、p-トルエンスルホン酸を触媒とした場合収縮性も非常に改良されることは明らかである。また飽水状態から加熱乾燥した場合の収縮性の改良については、ギ酸の場合、ヒノキで10~20%，マカンバで10%以下、シュウ酸および p-トルエンスルホン酸の場合はいずれもヒノキ、マカンバとも約40~50%のそれぞれの A.S.E. の値が得られた。このときに於てもギ酸触媒は有効でなく、またシュウ酸、p-トルエンスルホン酸触媒も A.S.E. の値は前記飽湿状態から減圧乾燥した時の A.S.E. の値より低くなる。この差異の原因については明確でないが、恐らく材中に残存しているホルムアルデヒドポリマーが加熱乾燥により逸散し、充填効果がなくなるためであろう。

以上シュウ酸、p-トルエンスルホン酸をそれぞれ触媒とするホルムアルデヒド処理は、前報塩化水素触媒を用いた処理に比しヒノキ、マカンバとも A.S.E. で10%低く、また膨潤性の改良度合と収縮性の改良度合とに差がある。

**2.3 重量および比重の増加** 前記三種の触媒を用いてホルムアルデヒド反応処理を行つた

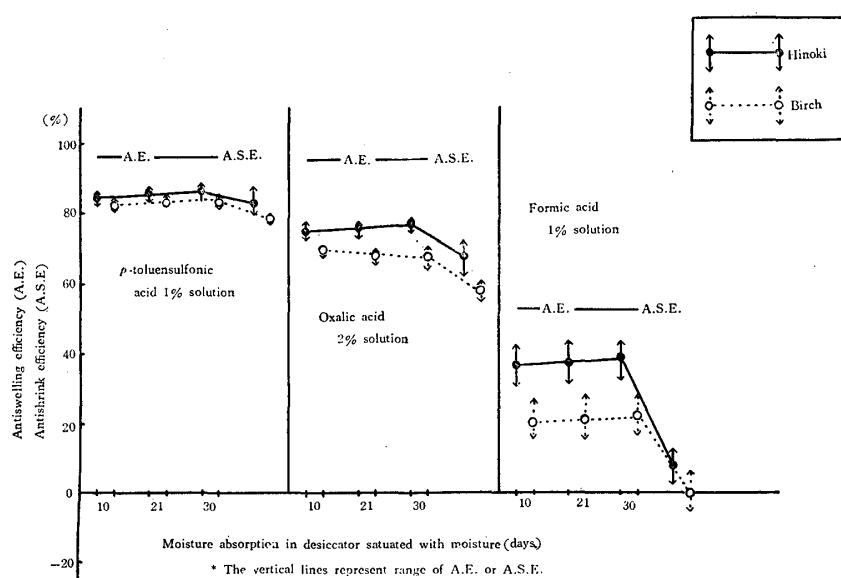


Fig. 1. Antiswelling efficiency and antishrink efficiency in the tangential direction of woods treated with formaldehyde under organic acid catalysts.

Table 1. Antiswelling efficiency (A.E.) in the tangential (T) and radial (R) direction, anisotropy ( $\beta t/\beta r$ ), reduction in moisture absorptivity (R.M.A.) and moisture content of woods treated with formaldehyde under organic acids.

Moisture absorption*1)														
Hinoki (Japanese cypress)					Birch									
Formaldehyde-treated wood	Catalyst*2)		Concentration	pH	(T.) A.E. (%)	(R.) A.E. (%)	$\beta t/\beta r$	R.M.A. (%)	Mois- ture content (%)	(T.) A.E. (%)	(R.) A.E. (%)	$\beta t/\beta r$	R.M.A. (%)	Mois- ture content (%)
		Formic acid	1 %	2.05	36.5	35.0	2.0 <sub>5</sub>	37.0	12.8	20.0	31.0	1.1	32.0	16.4
		Oxalic acid	2 %	0.80	74.5	69.0	1.7	46.0	9.4	69.5	71.5	1.0 <sub>5</sub>	56.5	10.5
		p-toluenesulfonic acid	1 %	1.25	84.0	83.0	1.9 <sub>5</sub>	67.5	5.7	82.5	85.5	1.2	70.0	7.2
Untreated wood					—	—	2.1	—	19.5	—	—	1.0	—	24.2

\* 1) From vacuum drying state to moisture absorption in desiccator saturated with moisture for 10 days.

\* 2) Dipping in each solution for 14 days and conditioning at 15°C, 65% R. H. for about 70 days.

Table 2. Antishrink efficiency (A.S.E.) in the tangential (T) and radial (R) direction, anisotropy ( $\alpha t/\alpha r$ ) and specific gravity of woods treated with formaldehyde under organic acids.

Vacuum drying* <sup>1)</sup>																				
Hinoki (Japanese cypress)						Birch														
Formaldehyde-treated wood	Catalyst* <sup>2)</sup>		pH	(T.) A.S.E. (%)	(R.) A.S.E. (%)	$\alpha t/\alpha r$	Specific gravity	(T.) A.S.E. (%)	(R.) A.S.E. (%)	$\alpha t/\alpha r$	Specific gravity									
	Concen- tration																			
	Formic acid	1 %										2.05	8.0	5.0	2.0	0.49	0.0	4.0	1.0 <sub>5</sub>	0.71
	Oxalic acid	2 %										0.80	67.5	64.5	1.8 <sub>5</sub>	0.45	57.5	60.0	1.0 <sub>5</sub>	0.70
								</												

\* 1) From moisture absorption state in desiccator saturated with moisture for 30 days to vacuum drying in desiccator contained P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

\* 2) See table 1 \*2)

Table 3. Antiswelling efficiency (A.E.) in the tangential (T.) and radial (R.) direction, anisotropy ( $\beta t/\beta r$ ) and moisture content of woods treated with formaldehyde under organic acids.

		Water absorption*1)										
		Hinoki (Japanese cypress)					Birch					
		Catalyst*2)		(T.) A.E. (%)	(R.) A.E. (%)	$\beta t/\beta r$	Moisture content (%)	(T.) A.E. (%)	(R.) A.E. (%)	$\beta t/\beta r$	Moisture content (%)	
Formaldehyde- treated wood	Formic acid	Concen- tration	1 %	2.05	49.0	55.5	2.3	138	29.0	32.5	1.2	79
	Oxalic acid		2 %	0.80	69.5	62.0	1.6	133	67.5	63.0	1.0	72
	p-toluenesulfonic acid		1 %	1.25	86.0	81.0	1.5	132	87.5	87.0	1.1	66
Untreated wood					—	—	2.0	175	—	—	1.15	100

\* 1) From vacuum drying state to water absorption in diluted water for 10 days.

\* 2) See table 1 \*2)

Table 4. Antishrink efficiency (A.S.E.) in the tangential (T.) and radial (R.) direction, anisotropy ( $\alpha t/\alpha r$ ), and specific gravity of woods treated with formaldehyde under organic acids.

Oven drying*2)															
Hinoki (Japanese cypress)				Birch											
	Catalyst*2)	(T.) A.S.E. (%)		(R.) A.S.E. (%)	$\alpha t/\alpha r$	Final <sup>3)</sup> weight gain (%)	Specific gravity g/cm <sup>3</sup>		(T.) A.S.E. (%)	(R.) A.S.E. (%)	$\alpha r/\alpha t$	Final <sup>3)</sup> weight gain (%)	Specific gravity		
		Concen- tration	pH				g/cm <sup>3</sup>	Inc. (%)					g/cm <sup>3</sup>	Inc. (%)	
Formaldehyde- treated wood	Formic acid	1 %	2.05	19.0	13.5	1.9	1.0	0.44	2.3	10.5	-8.5	1.0	1.3	0.68	1.5
	Oxalic acid	2 %	0.80	48.0	41.5	1.8 <sub>5</sub>	7.0 <sub>5</sub>	0.47	9.3	49.0	38.0	1.0	6.0	0.70	4.5
	p-toluenesulfonic acid	1 %	1.25	49.5	41.0	1.7 <sub>5</sub>	1.7	0.44	2.3	49.5	46.0	1.1	-1.3	0.67	0.0
Untreated wood				—	—	2.0 <sub>5</sub>	—	0.43	—	—	—	1.2	—	0.67	—

\* 1) From water-swollen state to oven drying at 105°C±1°C for about 60 hrs.

\* 2) See table 1 \*2)

\* 3) Based on dry weight of original wood.

場合の重量増加ならびに比重の増加についての結果を表4で示した。

ギ酸の場合重量、比重の増加は非常に少い、すなわち結合ホルムアルデヒドによる本質的な重量増加は少い。シュウ酸の場合、重量増加はヒノキで7.0%、マカンバで6.0%認められ、また比重はヒノキで約9%、マカンバで4.5%の増加があつた。一方 p-トルエンスルホン酸を用いた場合の重量増加はヒノキで約2%、マカンバは-1.3%で減少を示す。木材<sup>2)</sup>、紙<sup>3)</sup>、および繊維素系織物<sup>4)5)</sup>のホルムアルデヒド反応処理では結合ホルムアルデヒドによる本質的な重量増加があることは従来の研究で明らかにされている事実であるが、前述のように p-トルエンスルホン酸の場合、マカンバで重量減少のあるのは、前処理として触媒溶液中に浸漬時、木材抽出物が溶脱されたためであり、このために比重の増加もヒノキで1.7%、マカンバで0.0%で前記二触媒に比して少い。

2.4 異方性の改良 ギ酸を用いた場合効果はなく、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸を用いて処理した場合、ヒノキでは吸脱湿および吸脱水現象にさいしてそれぞれ  $\beta t/\beta r$ ,  $at/ar$  は表1~4に示すように無処理材のそれに比して小さくなり、異方性の改良が認められる。しかしマカンバの場合明らかでない。

要するに D.S. の改良をもたらすような条件でホルムアルデヒド反応処理を行つた場合、異方性の大きな木材ではその改良が行われる。しかし前述の弱無機酸の場合と同様に、弱有機酸を触媒として反応処理を行つた処理材においては異方性の改良は行われない。

2.5 吸湿および吸水水分量の減少 表1、表3で示すように、吸湿ならびに吸水水分量は D.S. の改良度合に反比例しており、p-トルエンスルホン酸を用いた場合最も少く、シュウ酸を用いた場合も明らかに無処理材に比して少い。

また R.M.A. も A.E. と密接な関係があり、R.M.A. の小さい程、高い A.E. を示した。しかし前記塩化水素触媒を用いた場合のように R.M.A. の値と A.E. は一致しない。

### 3. 総 括

ギ酸、シュウ酸、ならびに p-トルエンスルホン酸などの有機酸を触媒としてホルムアルデヒド反応処理を行つた木材の D.S. について研究した。

1) ギ酸触媒：前報でのべたホウ酸とほぼ同様の挙動を示した。すなわちホルムアルデヒド反応処理で触媒としての作用を示さなかつた。

2) シュウ酸触媒：p-トルエンスルホン酸、および塩化水素触媒に比して効果が少ないが、木材の D.S. よび吸湿性の改良をもたらす。

3) p-トルエンスルホン酸：木材の D.S. および吸湿性の改良に有効な触媒であるが、処理材の変色劣化がはなはだしく、また収縮性の改良度合は前記シュウ酸とほぼ同程度であるため、処理材の利用的見地よりすればシュウ酸を使用する方が有利である。

なお前報ならびに本報にてホルムアルデヒド反応処理触媒として用いた各種無機ならびに有機酸の D.S. 改良度合に対する効果は下の順で示すことができる。

塩化水素  $\equiv$  p-トルエンスルホン酸  $>$  シュウ酸  $>$  ギ酸  $\equiv$  ホウ酸

この順序はビスコーススフ、モスリンのホルムアルデヒド反応処理について研究した松崎、柳瀬<sup>4)5)</sup>らの研究結果とほぼ一致する。

終りに本研究は文部省科学研究費に仰いだ、ここに感謝の意を表する。

### Résumé

The purpose of this study was to ascertain the effect of formaldehyde treatment of wood using various organic acids such as formic acid, oxalic acid, and p-toluenesulfonic acid as a catalyst on the dimensional stability of wood.

The measurements were made on cross section (Fig. 1 of Report II) of Hinoki (Japanese Cypress) and Birch. In the pretreatment with catalyst, the specimen was soaked in 1% formic acid, 2% oxalic acid, or 1% p-toluenesulfonic acid solution for 14 days at 5-10°C, dried in air, and conditioned in 65% relative humidity at 15°C for 40 days. The formaldehyde reaction and the measurement of dimensional stability were conducted in the same way as described in report II.

The detailed results of these tests were presented in Tables 1 to 4 and Fig. 1.

The experimental results are summarized as follows :

(1) Formic acid catalyst shows no effect on the improvement of dimensional stability ; boric acid has no effect also.

(2) Formaldehyde treatment at presence of oxalic acid catalyst given an improvement of the dimensional stability and hygroscopicity, which is less than that by p-toluenesulfonic acid or hydrogen chloride as a catalyst.

(3) It is shown that in use of p-toluenesulfonic acid formaldehyde treatment is very effective on the improvement of dimensional stability and the hygroscopicity, while it cause a discoloration of wood. Namely, it is not suitable to use p-toluenesulfonic acid as a catalyst in the formaldehyde reaction.

### 文 献

- 1) D. Narayanamurti : Holz Roh-u Werkstoff., **15** 370 (1957).
- 2) H. Tarkow, A. J. Stamm : J. of FPRS **33** 2 33 (1953).
- 3) A. J. Stamm, W. E. Cohen : Reprint from Australian Pulp and Paper Industry Technical Association Proceedings 10 Division of Forest Products Reprint No. 293 (1956).
- 4) 松崎清一郎, 柳瀬敏郎 ; 繊維学会誌 **10** 177 (1954)
- 5) 同 上 ; 同 上 **10** 180 (1954)